

Tabelle 1. Zusammensetzung [Masse-%] von abgeschrecktem flüssigem Schwefel, der zwischen 116 und 387°C äquilibriert worden war.

T [°C]	S ₈	S _μ	S ₆	S ₇	S ₉	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂	S ₁₃	S ₁₄	S ₁₅	S ₁₆	S ₁₇	S ₁₈	S ₁₉	S ₂₀	S ₂₁	S ₂₂	S ₂₃	ΣS
116	93.63	0.17	0.51	3.05	0.30	0.10	0.03	0.39	0.02	0.03	0.06	0.03	0.03	0.06	0.08	0.07	0.05	0.04	0.02	98.67
122	93.08	0.24	0.56	3.29	0.35	0.10	0.04	0.42	0.03	0.04	0.07	0.03	0.03	0.07	0.08	0.07	0.06	0.04	0.02	98.62
141	92.69	0.31	0.75	4.51	0.54	0.17	0.06	0.48	0.05	0.06	0.09	0.05	0.05	0.09	0.12	0.10	0.07	0.05	0.03	100.27
159	83.43	3.01	0.93	5.20	0.62	0.21	0.07	0.49	0.06	0.07	0.11	0.06	0.06	0.09	0.13	0.12	0.08	0.05	0.03	94.82
178	68.82	19.91	0.89	4.87	0.57	0.14	0.07	0.45	0.05	0.07	0.10	0.06	0.06	0.07	0.12	0.10	0.08	0.06	0.04	96.53
197	60.64	28.42	0.91	4.86	0.51	0.12	0.07	0.42	0.04	0.06	0.10	0.06	0.06	0.11	0.12	0.11	0.09	0.06	0.04	96.80
220	54.33	34.21	0.89	4.55	0.58	0.19	0.07	0.40	0.05	0.07	0.10	0.06	0.06	0.09	0.11	0.08	0.06	0.04	0.03	95.97
243	51.48	39.85	0.91	4.73	0.61	0.20	0.07	0.40	0.05	0.07	0.10	0.07	0.06	0.10	0.12	0.11	0.08	0.06	0.03	99.10
269	50.70	38.96	0.89	4.44	0.58	0.20	0.07	0.39	0.05	0.07	0.10	0.06	0.06	0.11	0.08	0.06	0.04	0.02	96.94	
293	54.02	37.80	0.90	4.61	0.61	0.20	0.08	0.40	0.05	0.07	0.10	0.06	0.06	0.08	0.11	0.08	0.06	0.04	0.03	99.36
316	54.89	35.22	0.81	3.87	0.51	0.18	0.07	0.41	0.04	0.06	0.10	0.05	0.05	0.06	0.11	0.08	0.06	0.03	0.02	96.62
339	56.40	34.47	0.83	4.18	0.56	0.19	0.07	0.39	0.04	—	0.10	0.05	0.06	0.08	0.10	0.08	0.06	0.04	0.02	97.72
387	56.28	33.91	0.86	4.13	0.50	0.18	0.06	0.04	0.04	0.06	0.09	0.05	0.05	0.09	0.10	0.09	0.07	0.05	0.03	97.04

erhält man aus den linearen Regressionen die in Tabelle 2 angegebenen Werte.

Tabelle 2. Reaktionsenthalpien $\Delta H(1)$ für die Reaktion (1) bei 116–159°C (1.013 bar).

n	$\Delta H(1)$ [kJ mol ⁻¹]	n	$\Delta H(1)$ [kJ mol ⁻¹]
6	22.4 ± 0.5	16	30 ± 3
7	21.2 ± 0.6	17	34 ± 1
9	28 ± 2	18	22 ± 1
10	30 ± 3	19	25.3 ± 0.4
11	33 ± 3	20	28 ± 3
12	12 ± 1	21	24 ± 2
13	31 ± 3	22	21 ± 3
14	30 ± 2	23	27 ± 2
15	26 ± 1		

Bei Annahme einer für alle Moleküle (pro Atom) gleich starken intermolekularen Wechselwirkung in der Schmelze (Mischungsenthalpie null) lassen sich aus den $\Delta H(1)$ -Werten und der Bindungsenergie von S₈ die mittleren Bindungsenergien (m.B.E.) der Schwefelringe berechnen, die in Abbildung 1 dargestellt sind. Man erkennt, daß S₁₂ nach

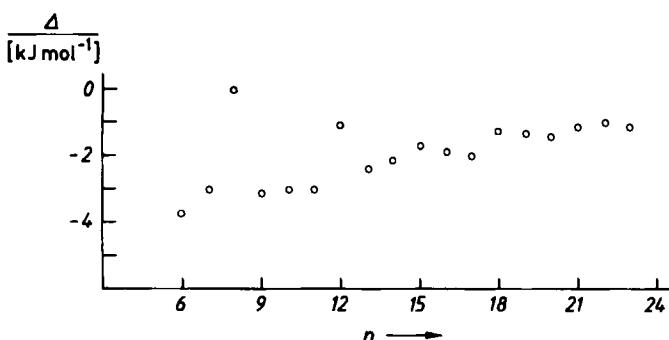


Abb. 1. Differenz Δ zwischen den mittleren Bindungsenergien (m.B.E.) der in flüssigem S₈ gelösten Ringmoleküle S_n (n=6-23) und der m.B.E. von S₈:

$$\Delta = \text{m.B.E. (S}_n\text{)} - \text{m.B.E. (S}_8\text{)} = -\Delta H(1)/n$$

Nach [7] ist m.B.E. (S₈) = 266.6 kJ mol⁻¹ (Atomisierungsenergie von gasförmigem S₈ bei 25°C).

S₈ das stabilste Molekül ist, der kleinste in der Schmelze nachgewiesene Ring S₆ weist die geringste mittlere Bindungsenergie auf. Damit sind jetzt erstmals genaue thermodynamische Daten von Schwefelmolekülen mit mehr als acht Atomen bekannt.

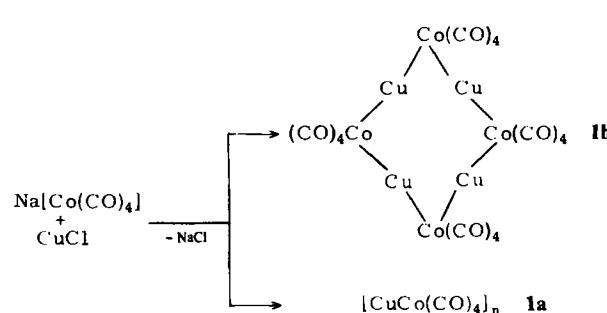
Eingegangen am 13. September,
ergänzt am 9. November 1984 [Z 994]

- [1] R. Steudel, H.-J. Mäusle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 478 (1981) 156, 177.
- [2] R. Steudel, *Phosphorus Sulphur* 16 (1983) 251.
- [3] Zur Trennung von Schwefelmolekülen S_n mit n=6-30 mittels Umkehrphasenchromatographie siehe: R. Steudel, H.-J. Mäusle, D. Rosenbauer, H. Möckel, T. Freyholdt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 394; R. Steudel, R. Strauss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1775.
- [4] Erhitzungsdauer 6.5-48 h, Abschreckrate 0.6 g min⁻¹, Extraktionsdauer 10-150 min; weitere experimentelle Details: [1].
- [5] HPLC-Pumpen Serie 2 mit Gradientensteuerung (Perkin-Elmer), Proben- schleife 10 µL, Radial-Pak 10C18-Säule (Waters), Elutionsmittel Methanol-Cyclohexan/Ethanol, UV-Detektor LC 75 (Perkin-Elmer), Integrator 3390 A (Hewlett-Packard).
- [6] Die Abnahme der Konzentrationen oberhalb 160°C liegt hauptsächlich an der abnehmenden S₈-Konzentration, die bei ca. 250°C mit 51% ein Minimum erreicht. Der jetzt von uns gefundene maximale Polymergehalt von 40% entspricht den Werten von Schenk (P. W. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 280 (1955) 1), ist jedoch um ca. 10% niedriger als andere Befunde ([1], J. C. Koh, W. Klement, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 4280), was wir auf eine effektivere Extraktion infolge kleinerer Teilchendurchmesser der abgeschreckten Schmelze bei den hier beschriebenen Experimenten zurückführen.
- [7] K. C. Mills: *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*, Butterworths, London 1974, S. 65.

[CuCo(CO)₄]_n – Kristallstruktur eines Polymers mit eindimensional-unendlichem Kupfer-Cobalt-Bindungssystem**

Von Peter Klüfers*

CuCo(CO)₄ kristallisiert dimorph. Tetramere Moleküle 1b mit Cu₄Co₄-Achtring sind die Bausteine der einen Modifikation, die orangefarbene Kristalle bildet^[1]. Diese sind häufig von stark gestörten gelben Platten oder Nadeln gleicher Zusammensetzung begleitet, bei denen es sich nach einer Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse^[2] um eine polymere Modifikation 1a handelt. Die Existenz derartiger un-



[*] Dr. P. Klüfers
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. Professor H.-U. Schuster danke ich für Diskussionen.

endlicher Metallatomketten ist bei Verbindungen des Typs $MFe(CO)_4$ ($M = Zn, Cd, Hg$) kontrovers diskutiert worden. Neuerdings nimmt man – ausgehend von einer Strukturanalyse an $[CdFe(CO)_4]_4[(CH_3)_2CO]_2$ – oligomere Baueinheiten für diese Verbindungsklasse an^[3].

Die Cu–Co-Ketten in **1a** sind aus einem schwach gewinkelten Rückgrat aus Kupferatomen aufgebaut, in dem jeweils zwei Cu-Atome unter Bildung von Cu–Co-Bindungen von einer $Co(CO)_4$ -Gruppe überbrückt sind. Es resultiert eine in [010] gewellte Metallatom-Zickzackkette entlang [001] (Abb. 1 und 2). Der Schwerpunkt eines jeden

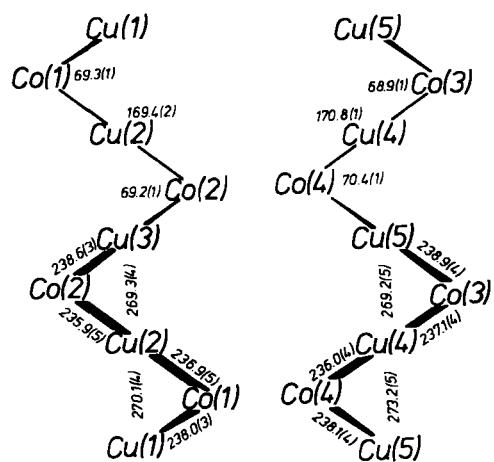


Abb. 1. Abstände [pm] (unten) und Winkel [°] (oben) in den beiden symmetrisch unabhängigen Metallatomketten in **1a**. Projektion entlang [010]. Links: Kette bei $y \approx 0$; Cu(1) und Cu(3) in zentrosymmetrischer Lage. Rechts: $y \approx 1/4$, alle Atome in allgemeiner Lage. Winkel Cu–Cu–Cu an Cu(2) 147.6(1), Cu(4) 145.7(1), Cu(5) 176.1(1).

Kupferatomaare der Kette liegt annähernd auf einer zweizähligen Achse eines $Co(CO)_4$ -Tetraeders. Die Tetraederkante, die dem Cu_2 -Fragment zugewendet ist, ist stark

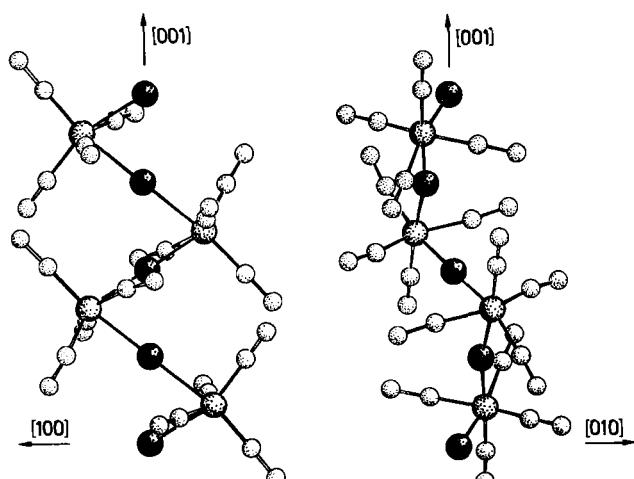


Abb. 2. Struktur der $[CuCo(CO)_4]$ -Ketten bei $y \approx 0$ im Kristall. Die Geometrie der Ketten bei $y \approx 1/4$ ist nur wenig anders. Links: Projektion entlang [010] wie in Abbildung 1 – Zickzackketten entlang [001]. Rechts: Kette um 90° gedreht – Wellung der Zickzackketten in [010].

Tabelle 1. Mittlere Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [°] in **1a** und **1b**; V/Z = Volumen einer $CuCo(CO)_4$ -Einheit [10^6 pm^3].

	1a	1b
V/Z	168.4	169.3
Cu–Co	237.4	236.5
Cu–Cu	270.5	271.7
$(C-Co-C)_{\max}$	138.0	136.7
Cu–Co–Cu	69.5	70.1
Co–Cu–Co	174.9	162.8

aufgeweitet (Tabelle 1, Abb. 2). Die Geometrie der $Cu_{2/2}Co(CO)_4$ -Bausteine ist – abgesehen von einer weitgehend linearen Umgebung der Cu-Atome in **1a** – annähernd dieselbe wie in **1b**; darüber hinaus haben beide Modifikationen ungefähr die gleiche Raumerfüllung (Tabelle 1).

Die Ausrichtung der Metallatomketten prägt die mechanischen Eigenschaften von **1a**: Die stark gestörten Kristalle – Nadeln sind oft gebogen – sind senkrecht zu [001] nicht spaltbar, sie zerfasern. Das Aussehen der zitronengelben, wasserklaren Kristalle gibt keinen Hinweis auf eine Ladungsdelokalisierung entlang der Metallatomketten. Es zeigt sich hier die Nützlichkeit der vereinfachenden Vorstellung, in Carbonylmetallat(1-)Ionen große, nucleophile Pseudoohalogenid-Ionen zu sehen^[4].

1a ist nach $[AgCo(CO)_4]$ ^[5] (isotyp mit $WO_4^{[6a]}$) ein weiteres Beispiel für eine strukturelle Verwandtschaft zwischen Carbonylmetall-Verbindungen und Fluoriden: Polymerer Aufbau mit ähnlicher Geometrie wird für $MoOF_4$ beschrieben^[6b] ($a_{1a} = c_2$, $b_{1a} = b_2$, $c_{1a} = 2a_2$).

Eingegangen am 26. September 1984 [Z 1012]

- [1] P. Klüfers, *Angew. Chem.* 96 (1984) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 307.
- [2] **1a**: $P2_1/c$, $Z = 16$ $CuCo(CO)_4$, $a = 936.9(3)$, $b = 2775.2(7)$, $c = 1036.0(5)$ pm, $\beta = 90.40(5)$ °, $\rho_{\text{ber.}} = 2.313 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; Kristallplättchen aus Toluol/Pentan, $M_{\text{Co}}(\omega - 2/3)\text{-Scan}$ (Enraf-Nonius CAD4), $\pm h + k \pm l$, $1^\circ < \theta < 27^\circ$, 11563 Reflexe, 5861 symmetriuneabhangig, $R_i = 0.033$ nach Absorptionskorrektur (Kristall durch 8 Flächen beschrieben); 2139 Reflexe mit $|F| > 6\sigma(F)$, SHELLX, Schweratome anisotrop, C und O isotrop, 205 Parameter, $R = 0.099$, $R_w = 0.050$; maximale Restelektronendichte $1.18 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51111, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [3] R. D. Ernst, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2090, zit. Lit.; R. D. Ernst, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1477. Vgl. auch die analog aufgebauten Struktur von $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]$: W. G  de, E. Weiss, *Angew. Chem.* 93 (1981) 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 803.
- [4] J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* 86 (1975) 1.
- [5] P. Klüfers, *Z. Kristallogr. Kristallgeometrie Kristallphys. Kristallchem.* 166 (1984) 143.
- [6] a) A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2074; b) A. J. Edwards, B. R. Steventon, *ibid.* 1968, 2503.

Kurze Synthese von Cerebrosiden**

Von Richard R. Schmidt* und Rudolf Kläger

Cerebroside sind Hauptbestandteile der Membranen von Gehirnzellen. Sie sind die einfachsten Glycosphingolipide und dienen als Modellsubstanzen für komplexere Li-

* Prof. Dr. R. R. Schmidt, R. Kläger
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

** Glycosyliumate, 15. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 14. Mitteilung: G. Grundler, R. R. Schmidt, *Carbohydr. Res.*, im Druck.